

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-029713

(43)Date of publication of application : 29.01.2002

(51)Int.Cl.

C01B 21/06

(21)Application number : 2000-220937

(71)Applicant : TOKAI UNIV

(22)Date of filing : 21.07.2000

(72)Inventor : MATSUSHITA JUNICHI
ISHIMOTO YOICHI

(54) METHOD FOR PRODUCING GALLIUM NITRIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high purity monolayer gallium nitride.

SOLUTION: In the method for producing gallium nitride, digallium trioxide is brought into a nitriding reaction in an atmosphere of gaseous ammonia.

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of gallium nitride carrying out the nitriding reaction of the 3 oxidation 2 gallium under ammonia gas atmosphere.

[Claim 2]A manufacturing method of the gallium nitride according to claim 1 being 700 ** – 1000 ** in temperature, and carrying out the nitriding reaction of the high grade 3 oxidation 2 gallium of not less than 99% of purity under high-purity-ammonia atmosphere of not less than 99% of purity.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Especially this invention relates to the method of manufacturing the gallium nitride which consists of high grade single phase, about the manufacturing method of gallium nitride.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, utilization of a gallium nitride system light emitting diode etc. serves as impending as short wavelength laser. By the way, in order to obtain such a diode, the mass production art of gallium nitride will be needed from now on.

[0003]Conventionally, the method of heating metallic gallium at 1000-1200 °C among an ammonia air current, and obtaining polycrystal gallium nitride is known. In this method, gallium nitride is generated on the metallic gallium surface. In order that gallium nitride may cover on the metallic gallium surface and internal metallic gallium and ammonia gas may not contact in that case, there is a fault in which a reaction does not advance any more. Since the metal Ga of a high grade is required in order to obtain single phase gallium nitride of a high grade, it cannot prepare easily but becomes a high cost.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention was made in consideration of such a situation, and an object of this invention is to provide the manufacturing method of the gallium nitride which can obtain monolayer gallium nitride of a high grade by carrying out the nitriding reaction of the 3 oxidation 2 gallium under ammonia gas atmosphere.

[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention is a manufacturing method of gallium nitride carrying out the nitriding reaction of the 3 oxidation 2 gallium under ammonia gas atmosphere.

[0006]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, it explains in more detail about this invention.

[0007]In this invention, it is preferred to be 850 °C - 950 °C in temperature preferably, and to make 650 °C - 1050 °C of 3 oxidation 2 gallium of not less than 99% of purity nitriding [the high-purity-ammonia atmosphere of not less than 99% of purity]. the high grade which reflected the purity of the starting material here by using 3 oxidation 2 gallium of not less than 99% of purity -- high -- uniform single phase gallium nitride is compoundable. The temperature requirement of 3 gallium oxide was specified as mentioned above because the grain growth of gallium nitride would happen remarkably and unusual grain growth would be started in part, if unreacted diacid-ized gallium remains in part, or crystallinity was because it is bad and exceeded [less than 650 °C] 1050 °C.

[0008]According to this invention, not gallium nitride [that it is uneven and low purity] that is obtained by carrying out the nitriding reaction of the metallic gallium but single phase gallium nitride of a high grade can be obtained.

[0009]Drawing 1 shows the schematic diagram of the gallium nitride manufacturing installation concerning this invention. The numbering 1 in a figure shows an electric furnace, and the quartz furnace cardiac tube 2 is installed in the inside along the shaft orientations of this electric furnace 1. The mixing vessel 3 is connected with the upstream of said quartz furnace cardiac tube 2. The tank 7 in which the ammonia gas 6 was accommodated via the piping 5a which infixed the valve 4a, and the tank 9 which expropriated the nitrogen gas 8 via the piping 5b which infixed the valve 4b are connected with this mixing vessel 3, respectively.

[0010]The container 10 is connected to the downstream of said quartz furnace cardiac tube 2 via the piping 5c, and also the nitric acid bubbler 11 is connected with the container 10 via 5 d of piping. The numbering 12 in a figure shows 3 oxidation 2 gallium arranged at the quartz furnace cardiac tube 2, and the numbering 13 shows the ammonia gas by which the trap was carried out with aqua-fortis solution and aqua-fortis solution.

[0011]After setting and carrying out temperature up of the 3 oxidation 2 gallium 12 first into the quartz reaction tube 2 installed in the electric furnace 1, nitrogen gas is introduced from the tank 9 and it is made to dry in predetermined temperature and time in the device of such composition. If it becomes the target reaction temperature according to temperature up, ammonia gas will be introduced from the tank 7, fixed time heat treatment is performed, and ammonia gas is made to react to 3 oxidation NIGARIUMU. The reaction at this time is set to $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{GaN} + 3\text{H}_2\text{O}$.

The superfluous ammonia gas 6 is discharged after absorption by the nitric acid bubbler 11 connected to the quartz reaction tube 2.

[0012]

[Example]Hereafter, one example of this invention is described with reference to drawing 1. However, the example described below shows an example of this invention, and does not specify the scope of right of the invention in this application.

[0013]First, after carrying out temperature up of the quartz reaction tube 2 which installed 3 oxidation NIGARIUMU 12 from a room temperature (25 **) to 200 **, 200 ** dried under the nitrogen air current for 0.5 hour. After continuing and stopping introduction of nitrogen gas, and also after carrying out temperature up to objective temperature (for example, 600 **, 650 **, 700 **, 750 **, 800 **, 850 **, 900 **, 950 **), it changed with ammonia gas and heat treatment was performed for 1 hour. Next, it changed from ammonia gas to nitrogen gas again, it cooled radiationally to the room temperature, and gallium nitride was manufactured. The relation of the time (at the time) and temperature (**) by this example is as being shown in drawing 2. However, drawing 2 showed the case where the temperature for a nitriding reaction was 900 **.

[0014]Thus, when the component analysis of the obtained gallium nitride was identified by the analyzing method, the result shown in drawing 3 was obtained. However, the vertical axis of drawing 3 shows intensity (Intensity). In drawing 3, the graph A shows the X-ray diffraction pattern of gallium nitride which carried out the nitriding reaction of the 3 oxidation 2 gallium at 700 **. The graph B shows the X-ray diffraction pattern of gallium nitride which carried out the nitriding reaction of the 3 oxidation 2 gallium at 750 **. The graph C shows the X-ray diffraction pattern of gallium nitride which carried out the nitriding reaction of the 3 oxidation 2 gallium at 800 **. The graph D shows the X-ray diffraction pattern of gallium nitride which carried out the nitriding reaction of the 3 oxidation 2 gallium at 850 **. The graph E shows the X-ray diffraction pattern of gallium nitride which carried out the nitriding reaction of the 3 oxidation 2 gallium at 900 **. The black dot seal in drawing 2 shows the peak of gallium nitride of an ICDD (International Center for Diffraction Data) card, and the congruous peaks.

[0015]When the ** view guessed the gallium nitride to the scanning electron microscope (SEM), the result as shown in drawing 4, drawing 5, and drawing 6 was obtained. Here, drawing 4 shows the photograph figure showing the fine structure photographed by 5000 times by the scanning type microscope of gallium nitride made to react at 700 **. Drawing 5 shows the photograph figure showing the fine structure photographed by 5000 times by the scanning type microscope of gallium nitride made to react at 800 **. Drawing 6 shows the photograph figure showing the fine structure photographed by 5000 times by the scanning type microscope of gallium nitride made to react at 900 **.

[0016]From drawing 4 - drawing 6, it was checked that the grain growth by a temperature change is not accepted. Since judgment whether grain growth is accepted decided here whether it would be roundish, if it judged that grain growth was accepted and was not roundish when roundish, it was judged that grain growth was not accepted. It was checked that particle diameter is sharp in each place in [any] temperature. In the case of drawing 4 - drawing 6, samples differed, but when a sample was the same, it checked that the difference in the particle diameter by a temperature change was not accepted.

[0017]When X-ray fluorescence analysis and the impurity by EPAM (Electron Probe X-ray Microanalyzer) were identified about said gallium nitride, the result shown in the following table 1 was obtained.

[0018]

[Table 1]

反応温度 (°C)	蛍光X線	EPMA
600	GaN以外に一部Ga ₂ O ₃ が検出される	同左
650	GaN以外検出できず	同左
700	GaN以外検出できず	同左
750	GaN以外検出できず	同左
800	GaN以外検出できず	同左
850	GaN以外検出できず	同左
900	GaN以外検出できず	同左
950	GaN以外検出できず	同左
1000	GaN以外検出できず	同左
1050	GaN以外検出できず	同左

[0019]It has checked that could not detect in identification of the impurity by X-ray fluorescence analysis and EPMA except GaN, but a good result was obtained from Table 1 at any temperature whose reaction temperature is 650 ** – 1050 **.

[0020]

[Effect of the Invention]As explained in full detail above, in this invention, the nitriding reaction of the 3 oxidation 2 gallium is carried out under ammonia gas atmosphere.

Therefore, the manufacturing method of the gallium nitride which can obtain single phase gallium nitride of a high grade can be provided.

[0021]It becomes possible by passing high grade ammonia gas within the electric furnace under 650–1050 ** temperature conditions to 3 oxidation 2 gallium of high grade particle powder especially to obtain single phase gallium nitride of a high grade efficiently.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The approximate account figure of the manufacturing installation used with the manufacturing method of gallium nitride of this invention.

[Drawing 2]The characteristic figure showing the relation between time to start the example of this invention, and temperature.

[Drawing 3]The X diffraction figure of the gallium nitride compounded from 3 oxidation 2 gallium.

[Drawing 4]The photograph which shows the fine structure photographed by 5000 times by the scanning type microscope of gallium nitride made to react at 700 **.

[Drawing 5]The photograph which shows the fine structure photographed by 5000 times by the scanning type microscope of gallium nitride made to react at 800 **.

[Drawing 6]The photograph which shows the fine structure photographed by 5000 times by the scanning type microscope of gallium nitride made to react at 900 **.

[Description of Notations]

- 1 -- Electric furnace,
- 2 -- Quartz furnace cardiac tube,
- 3 -- Mixing vessel,
- 4a, 4b -- Valve,
- 5a, 5b, 5c, 5d -- Piping,
- 6 -- Ammonia gas,
- 7 -- Nitrogen gas
- 8, 9 -- Tank,
- 12 -- 3 oxidation 2 gallium.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-29713

(P2002-29713A)

(43) 公開日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 1 B 21/06

識別記号

F I

C 0 1 B 21/06

テームコード* (参考)

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-220937(P2000-220937)

(22) 出願日 平成12年7月21日 (2000.7.21)

(71) 出願人 000125369

学校法人東海大学

東京都渋谷区富ヶ谷2丁目28番4号

(72) 発明者 松下 純一

神奈川県秦野市曾屋3730-7

(72) 発明者 石本 陽一

神奈川県平塚市徳延447-4 ハイム・グ

レース101

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、高純度の単層窒化ガリウムを得ることを課題とする。

【解決手段】三酸化二ガリウムを、アンモニアガス雰囲気下で窒化反応させることを特徴とする窒化ガリウムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 三酸化二ガリウムを、アンモニアガス雰囲気下で窒化反応させることを特徴とする窒化ガリウムの製造方法。

【請求項2】 純度99%以上の高純度三酸化二ガリウムを、700℃～1000℃の温度でかつ純度99%以上の高純度アンモニア雰囲気下で窒化反応させることを特徴とする請求項1記載の窒化ガリウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は窒化ガリウムの製造方法に関し、特に高純度単相からなる窒化ガリウムを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、短波長レーザーとして窒化ガリウム系発光ダイオードなどの実用化が目前となっている。ところで、こうしたダイオードを得るためには、今後、窒化ガリウムの大量生産技術が必要となる。

【0003】従来、金属ガリウムをアンモニア気流中1000～1200℃に加熱して多結晶窒化ガリウムを得る方法が知られている。この方法では、窒化ガリウムは金属ガリウム表面に生成する。その際、金属ガリウム表面に窒化ガリウムが被覆してしまい、内部の金属ガリウムとアンモニアガスが接触しないため、それ以上反応が進行しない欠点がある。また、高純度の単相窒化ガリウムを得るためには、高純度の金属Gaが必要であるので、容易に準備することができず、コスト高になる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした事情を考慮してなされたもので、三酸化二ガリウムをアンモニアガス雰囲気下で窒化反応させることにより、高純度の単層窒化ガリウムを得ることができる窒化ガリウムの製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、三酸化二ガリウムを、アンモニアガス雰囲気下で窒化反応させることを特徴とする窒化ガリウムの製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳しく説明する。

【0007】本発明において、純度99%以上の三酸化二ガリウムを650℃～1050℃、好ましくは850℃～950℃の温度で且つ純度99%以上の高純度アンモニア雰囲気下で窒化させることが好ましい。ここで、純度99%以上の三酸化二ガリウムを使用することにより、出発原料の純度を反映した高純度、高均一な単相窒化ガリウムを合成することができる。また、三酸化ガリウムの温度範囲を上記のように規定したのは、650℃未満では一部未反応の二酸化ガリウムが残ったり、結晶性が悪いからであり、1050℃を超えると窒化ガリウ

ムの粒成長が著しく起こり、一部異常粒成長を起こすからである。

【0008】本発明によれば、金属ガリウムを窒化反応させることにより得られるような不均一で低純度な窒化ガリウムではなく、高純度の単相窒化ガリウムを得ることができる。

【0009】図1は、本発明に係る窒化ガリウム製造装置の概略図を示す。図中の付番1は電気炉を示し、この電気炉1の軸方向に沿う内部には石英炉心管2が設置されている。前記石英炉心管2の上流側には、混合容器3が連結されている。この混合容器3には、バルブ4aを介装した配管5aを介してアンモニアガス6を収容したタンク7、及びバルブ4bを介装した配管5bを介して窒素ガス8を収用したタンク9が夫々連結されている。

【0010】前記石英炉心管2の下流側には容器10が配管5cを介して接続され、更に容器10には硝酸バブラー11が配管5dを介して連結されている。なお、図中の付番12は石英炉心管2に配置された三酸化二ガリウムを示し、付番13は希硝酸水溶液及び希硝酸水溶液によりトラップされたアンモニアガスを示す。

【0011】こうした構成の装置では、まず、電気炉1に設置された石英反応管2内に三酸化二ガリウム12をセットし、昇温した後、タンク9から窒素ガスを導入し、所定の温度・時間で乾燥させる。更に、昇温により目的とする反応温度になったらタンク7からアンモニアガスを導入し、一定時間熱処理を行ってアンモニアガスを三酸化二ガリウムと反応させる。このときの反応は、 $Ga_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2GaN + 3H_2O$ となる。なお、過剰のアンモニアガス6は、石英反応管2に接続されている硝酸バブラー11にて吸収後排出される。

【0012】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図1を参照して説明する。但し、次に述べる実施例は本発明の一例を示すもので、本願発明の権利範囲を特定するものではない。

【0013】まず、三酸化二ガリウム12を設置した石英反応管2を室温(25℃)から200℃まで昇温した後、窒素気流下で200℃、0.5時間乾燥した。つづいて、窒素ガスの導入を止めた後、更に目的温度(例えば600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃、950℃)まで昇温した後、アンモニアガスに切りかえ、1時間熱処理を行った。次に、再びアンモニアガスから窒素ガスに切り替え、室温まで放冷して窒化ガリウムを製造した。本実施例による時間(時)と温度(℃)との関係は、図2に示す通りである。但し、図2は、窒化反応のための温度が900℃の場合について示した。

【0014】このようにして得られた窒化ガリウムの組成分析をX線回折分析法により同定したところ、図3に示す結果が得られた。但し、図3の縦軸は強度(Intensity)を示す。図3において、グラフAは、三酸化二ガ

リウムを700℃で窒化反応させた窒化ガリウムのX線回折図形を示す。グラフBは、三酸化二ガリウムを750℃で窒化反応させた窒化ガリウムのX線回折図形を示す。グラフCは、三酸化二ガリウムを800℃で窒化反応させた窒化ガリウムのX線回折図形を示す。グラフDは、三酸化二ガリウムを850℃で窒化反応させた窒化ガリウムのX線回折図形を示す。グラフEは、三酸化二ガリウムを900℃で窒化反応させた窒化ガリウムのX線回折図形を示す。なお、図2中の黒丸印は、ICDD (International Center for Diffraction Data) カードの窒化ガリウムのピークと一致したピークを示す。

【0015】また、同窒化ガリウムを走査型電子顕微鏡 (SEM) に観察したところ、図4、図5及び図6に示すような結果が得られた。ここで、図4は、700℃で反応させた窒化ガリウムの走査型顕微鏡による5000倍で撮った微細構造を示す写真図を示す。図5は、800℃で反応させた窒化ガリウムの走査型顕微鏡による5000倍で撮った微細構造を示す写真図を示す。図6は、900℃で反応させた窒化ガリウムの走査型顕微鏡による5000倍で撮った微細構造を示す写真図を示す。

【0016】図4～図6より、温度変化による粒成長が認められないことが確認された。ここで、粒成長が認められるか否かの判断は丸みを帯びているかどうかで決めるので、丸みを帯びていれば粒成長が認められると判断し、丸みを帯びていなければ粒成長が認められないと判断した。また、いずれの温度の場合も、粒径が各場ってシャープであることが確認された。更に、図4～図6の場合はサンプルが異なるが、サンプルが同じ場合、温度変化による粒径の違いが認められないことを確認した。

【0017】また、前記窒化ガリウムについて蛍光X線分析法及びEPMA (Electron Probe X-ray Micro analyzer) による不純物の同定をしたところ、下記表1に示す結果が得られた。

【0018】

【表1】

反応温度 (°C)	蛍光X線	EPMA
600	GaN以外に一部Ga ₂ O ₃ が検出される	同左
650	GaN以外検出できず	同左
700	GaN以外検出できず	同左
750	GaN以外検出できず	同左
800	GaN以外検出できず	同左
850	GaN以外検出できず	同左
900	GaN以外検出できず	同左
950	GaN以外検出できず	同左
1000	GaN以外検出できず	同左
1050	GaN以外検出できず	同左

【0019】表1より、反応温度が650℃～1050℃のいずれの温度でも、蛍光X線分析法、EPMAによる不純物の同定においてGaN以外検出できず、良好な結果が得られることが確認できた。

【0020】

【発明の効果】以上詳述した如く本発明によれば、三酸化二ガリウムをアンモニアガス雰囲気下で窒化反応させることにより、高純度の単相窒化ガリウムを得ることができる。窒化ガリウムの製造方法を提供できる。

【0021】特に、高純度微粒子粉末の三酸化二ガリウムに、650～1050℃の温度条件下の電気炉内で高純度アンモニアガスを流すことにより、高純度の単相窒化ガリウムを効率よく得ることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の窒化ガリウムの製造方法で使用される製造装置の概略説明図。

【図2】本発明の実施例に係る時間と温度との関係を示す特性図。

【図3】三酸化二ガリウムから合成した窒化ガリウムのX線回折図。

【図4】700℃で反応させた窒化ガリウムの走査型顕微鏡による5000倍で撮った微細構造を示す写真。

【図5】800℃で反応させた窒化ガリウムの走査型顕微鏡による5000倍で撮った微細構造を示す写真。

【図6】900℃で反応させた窒化ガリウムの走査型顕微鏡による5000倍で撮った微細構造を示す写真。

【符号の説明】

- 1…電気炉、
- 2…石英炉心管、
- 3…混合容器、

(4)

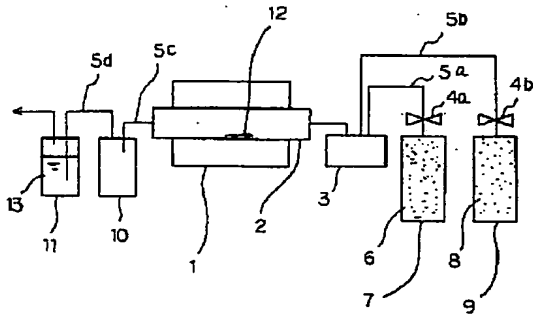
特開2002-29713

6

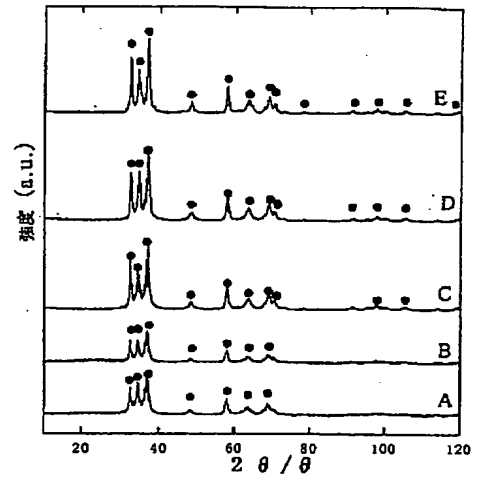
5
4 a, 4 b...バルブ、
5 a, 5 b、5 c、5 d...配管、
6...アンモニアガス、

7...窒素ガス、
8, 9...タンク、
12...三酸化二ガリウム。

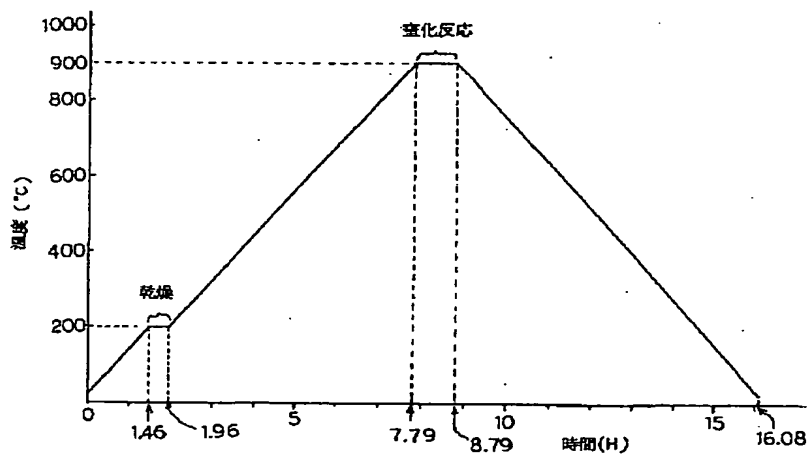
【図1】



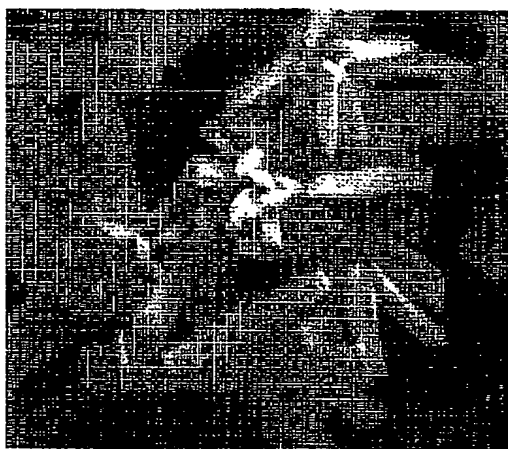
【図3】



【図2】

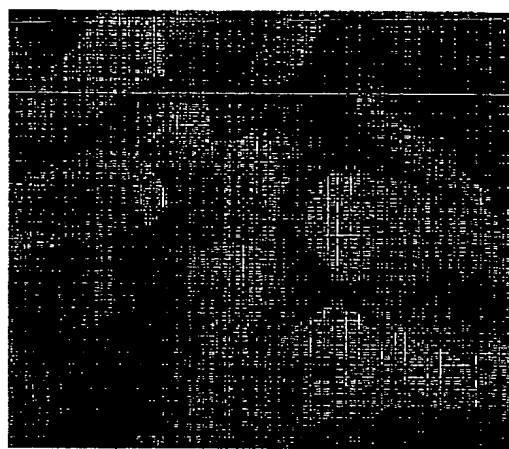


【図4】



10 μ m

【図5】



10 μ m

【図6】



10 μ m